

PUB-NO: DE003508027A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3508027 A1

TITLE: Method and apparatus for determining the concentration
or the mass fractions of certain gases in gas mixtures

PUBN-DATE: September 11, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BLOCK, FRANZ-RUDOLF DIPL PHYS D	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BLOCK FRANZ RUDOLF DIPL PHYS D	N/A

APPL-NO: DE03508027

APPL-DATE: March 7, 1985

PRIORITY-DATA: DE03508027A (March 7, 1985)

INT-CL (IPC): G01N021/31

EUR-CL (EPC): G01N021/17

US-CL-CURRENT: 324/71.1

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> When using the method for determining the concentration or the mass fractions of certain gases in gas mixtures, the detection of the desired component is effected within a measuring cell according to the non-dispersive opto-acoustic principle using a tunable laser as a light source. Into the split beam path of the laser light source a measuring cell and at least one reference cell containing a known calibration gas mixture are introduced. The opto-acoustic signals are recorded continuously and simultaneously as the laser source is tuned and are compared at the wavelengths at which there are peaks in the reference gases. Based on the various signal intensities, the respective concentration of the gas is finally determined. This method has a particular feature in that by virtue of the simultaneous comparison and a special analysis method it is not necessary to know specific lines or to keep to them.

① BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3508027 A1

⑥ Int. Cl. 4:
G01N 21/31

⑳ Aktenzeichen: P 35 08 027.2
㉑ Anmeldetag: 7. 3. 85
㉒ Offenlegungstag: 11. 9. 86

DE 3508027 A1

㉑ Anmelder:
Block, Franz-Rudolf, Dipl.-Phys. Dr., 5106 Roetgen,
DE

㉒ Vertreter:
Bauer, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 5100 Aachen

㉓ Erfinder:
gleich Anmelder

㉔ Verfahren und Einrichtung zum Ermitteln der Konzentration oder der Massenanteile bestimmter Gase in Gasmischungen

Bei dem Verfahren zum Ermitteln der Konzentration oder der Massenanteile bestimmter Gase in Gasmischungen erfolgt der Nachweis der gewünschten Komponente innerhalb einer Meßzelle nach dem nichtdispersiven optoakustischen Prinzip mit einem durchstimmbaren Laser als Lichtquelle. In den aufgeteilten Strahlengang der Laserlichtquelle werden eine Meßzelle und mindestens eine Vergleichszelle mit einer bekannten Eichgasmischung eingebracht. Die optoakustischen Signale werden während des Durchstimmens der Laserquelle laufend simultan aufgenommen und bei den Wellenlängen, bei denen in den Vergleichsgasen Peaks vorliegen, verglichen. Aus den verschiedenen Signalintensitäten wird schließlich die jeweilige Konzentration des Gases ermittelt. Eine Besonderheit dieses Verfahrens besteht darin, daß durch den simultanen Vergleich und ein besonderes Auswertverfahren auf die Kenntnis und die Einhaltung bestimmter Linien verzichtet werden kann.

DE 3508027 A1

07.05.85

DIPL-ING.
HUBERT BAUER
PATENTANWALT
EUROPEAN PATENT ATTORNEY
VNR 100 307

3508027

HL BAUER · LOTHINGER STR. 53/ECKE WILHELMSTR. · D-5100 AACHEN

P a t e n t a n m e l d u n g

Anm.: Dr. Franz-Rudolf Block,
Kalfstraße 58, 5106 Roetgen

Bez.: "Verfahren und Einrichtung zum
Ermitteln der Konzentration oder
der Massenanteile bestimmter Gase in
Gasmischungen"

TELEFON (0241) 504253

TELEGRAMME: PATENTBAUER AACHEN

POSTSHECK KÖLN 23133-508
(BLZ 37010050)

DEUTSCHE BANK AG, AACHEN 2602681
(BLZ 39070020)

IHRE ZEICHEN

IHRE NACHRICHT

MEINE ZEICHEN

B/LR (2171)

AACHEN

15. Januar 1985

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Ermitteln der Konzentration oder der Massenanteile bestimmter Gase in Gasmischungen durch optoakustische Spektroskopie mit Hilfe einer durchstimmbaren Laserlichtquelle, dadurch gekennzeichnet, daß in einen Strahlengang der Laserlichtquelle gleichzeitig eine Meßzelle und mindestens eine Vergleichszelle mit einer bekannten Eichgasmischung eingebracht werden, die optoakustischen Signale während des Durchstimmens der Laserquelle laufend simultan aufgenommen und bei den Wellenlängen, bei denen in den Vergleichsgasen Peaks vorliegen, verglichen werden, und daß aus den verschiedenen Signalintensitäten die jeweilige Konzentration des Gases ermittelt wird, indem die Intensitäten in dem Gas als Überlagerungen der Beiträge verschiedener Komponenten interpretiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Moleküllinien in den Zellen mit starken Magnetfeldern moduliert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasdruck in der Meßkammer bei entsprechend gefüllten Vergleichskammern mit Hilfe von Drosseln und Unterdruckpumpen herabgesetzt wird.
4. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus dem Laser ausgekoppelter Strahl in zwei Strahlen aufgeteilt wird, die jeweils eine Meß- bzw. eine Vergleichskammer durchströmen, wobei die Strahlengänge und die Kammern vollkommen symmetrisch aufgebaut sind.
5. Einrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein zur phasen- und frequenzselektiven Nachweisteknik notwendiger Modulator im Strahlungsfeld des Lasers innerhalb des Laserresonators angeordnet ist.
6. Einrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Modulator ein in Resonanz betriebender Zerstörer nach dem Stimmgabelprinzip ist.

Verfahren und Einrichtung zum Ermitteln der
Konzentration oder der Massenanteile bestimmter
Gase in Gasmischungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ermitteln der Konzentration oder der Massenanteile bestimmter Gase in Gasmischungen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und erstreckt sich auf eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

In vielen Bereichen der Technik, der Forschung und des Umweltschutzes stellt sich die Aufgabe, Gaskonzentrationen bis hinab in den ppb-Bereich sicher zu messen. Hierzu ist es bekannt, optoakustische Analysatoren zu verwenden, die nach folgenden Prinzipien arbeiten:

Bei Gasen wird auf eine Probe innerhalb einer Meßzelle Licht gestrahlt, dessen Frequenz mit einer Absorptionslinie der nachzuweisenden Moleküle übereinstimmt. Ein Teil der absorbierten Energie wird bei Stößen mit anderen Molekülen in der Meßzelle in Translations-, Rotations- oder Schwingungsenergie der Stoßpartner umgewandelt. Im thermischen Gleichgewicht verteilt sich die Energie gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade der Moleküle. Eine Zunahme der Translationsenergie bedeutet eine Temperaturerhöhung und - konstante Dichte des Gases in der Meßzelle vorausgesetzt - eine Druckerhöhung in der Meßzelle. Bei periodischer Modulation der Intensität des

eingestrahltten Lichtes treten periodische Druckschwankungen auf, die mit einem Mikrophon phasen- und frequenzempfindlich nachgewiesen werden können. Das akustische Signal (S) ist, solange Sättigungseffekte vernachlässigt werden können, proportional zur Teilchendichte (N_i) der nachzuweisenden Moleküle im Zustand E_i , zum effektiven Absorptionsquerschnitt (σ_{ik}) des Überganges $E_i \rightarrow E_k$, zur mittleren Laserleistung (P_1), zur Empfindlichkeit (R) des Mikrophons und zur Weglänge x des Lichtes im absorbierenden Medium:

$$S = C \sigma_{ik}(w) P_1 R x.$$

Bei flüssigen oder festen Proben wird die Wärmeenergie durch Leitung zur Oberfläche der Probe transportiert und erwärmt dort die angrenzende Gasschicht. Die entstehende Druckerhöhung innerhalb der an die Probe angrenzenden Gasschicht wird ebenfalls mit Hilfe von Mikrophonen nachgewiesen.

Der Proportionalitätsfaktor (C) hängt von der Geometrie der Zelle und vom Gesamtdruck des Gases in der Zelle ab.

Wird nur eine Frequenz des Lasers verwendet, so ist auch bei extremer Schmalbandigkeit wegen der Querempfindlichkeit keineswegs in allen Fällen eine zuverlässige Analyse durchzuführen. Deshalb werden durchstimbare Laser bevorzugt.

Die herkömmlichen Analysatoren haben den Nachteil, daß sie für hochempfindliche Messungen mit allzu teuren Selbst-

kontroll- und Eigenüberwachungseinrichtungen insbesondere zur Bestimmung der jeweiligen Laserlinie ausgerüstet sein müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren vorzuschlagen, das eine kostengünstige Bestimmung der Konzentration oder der Massenanteile ermöglicht und bei dem insbesondere aufwendige Selbstkontroll- und Eigenüberwachungseinrichtungen entbehrlich sind. Im übrigen soll das Verfahren es ermöglichen, auch kleinste Gehalte an bestimmten Komponenten in einem Gasgemisch zu bestimmen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird von einem Verfahren der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 genannten gattungsgemäßen Art ausgegangen und erfindungsgemäß vorgeschlagen, gemäß den Merkmalen im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 zu verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren macht sich die Erkenntnis zunutze, daß es unter Verwendung eines einfachen, durchstimmbaren Lasers als Lichtquelle und mindestens zwei optoakustischen Kammern, von denen eine das zu untersuchende Gas und die übrigen Vergleichsgase enthalten, gelingt, mit Hilfe eines speziellen Auswerteverfahrens einen einfachen, billigen, aber hochempfindlichen Mehrkomponentenanalysator zu realisieren. Laserstrahlen derselben Quelle gehen gleichzeitig durch die Kammern und erzeugen gleichzeitig optoakustische Signale. Dank der im folgenden diskutierten Auswertung ist es nicht mehr notwendig, die jeweilige Wellenlänge des durch-

stimmbaren Lasers zu kennen. Aufwendige Stabilisierungs- und Kontrolleinheiten entfallen daher.

Zur Erzielung einer hohen Empfindlichkeit werden auch beim erfindungsgemäßen Verfahren leistungstarke Laser verwendet. Der Laser wird über einen weiten Wellenlängenbereich schrittweise durchgestimmt und die Signale des zu messenden Gases werden dabei simultan mit denen des oder der Eichgase aufgenommen.

Es ergibt sich somit eine Vielzahl von Einzelmessungen, welche anschließend automatisch einer mikroprozessorgesteuerten Auswertung zugeführt werden. Bei Wechsel des nachzuweisenden Gases muß das Auswerteprogramm in der Regel nicht geändert werden; es muß lediglich das Eichgas in der Vergleichszelle gewechselt werden.

Durch den Bezug der Intensität des Meßsignals auf die Intensität der Vergleichssignale können Änderungen der Betriebsbedingungen des Lasers und der Umgebung der beiden Meßzellen weitgehend eliminiert werden. Zwei verschiedene Meßzellenanordnungen bieten sich an:

- a) Alle Kammern befinden sich außerhalb des Laserresonators. Diese Anordnung hat bei Verwendung gleicher Meßzellen den Vorteil einer hohen Symmetrie. Der Laserausgangsstrahl wird gleichmäßig auf die Kammern aufgeteilt. Laser und Meßzellen sind als getrennte Einheiten anzusehen. Unterschiedliche Alterung der Zellen können durch Einleiten des gleichen Gasgemisches unter

gleichen Bedingungen in den Zellen festgestellt und durch Nacheichen eliminiert werden.

- b) Die Kammer mit dem zu messenden Gas befindet sich innerhalb des Laserresonators; Kammern mit Vergleichsgasen sind wie unter a) außerhalb des Lasers angeordnet. Die Anordnung ist kompakter.

Die Eliminierung von Alterungseffekten und die Bestimmung von Eichfaktoren geschieht auch hierbei durch Einbringen bekannter Gasgemische - vorzugsweise gleicher unter gleichen Bedingungen - in beide Kammern.

Befindet sich der zur frequenz- und phasenempfindlichen Nachweistechnik notwendige Modulator (Zerhacker) innerhalb des Resonators, so kann er trotz der angestrebten hohen Laserausgangsleistung für geringste Leistungen ausgelegt werden. Als Zerhacker wird vorzugsweise ein Stimmgabelzerhacker innerhalb des Laserresonators verwendet. Das Einschwingen des Lasers nach der Unterbrechung muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Zur Unterdrückung von Drucklinienverbreiterungen und zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit kann nach einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Gasdruck in der Meßkammer mit Hilfe von Drosseln und Unterdruckpumpen herabgesetzt werden. Zur Empfindlichkeitserhöhung können die Kammern dabei gekühlt werden.

Nach Abschluß eines Durchstimmungszyklus des Lasers stehen zu den unterschiedlichen Wellenlängen jeweils Signalverläufe aus der Maßkammer $S_M(P)$ und allen Vergleichskammern $S_{KV}(P)$ zur Verfügung. Hierbei ist P eine beliebige Größe, die die Durchstimmung charakterisiert.

Bei der Auswertung kann man auf die genaue Kenntnis der Wellenlänge verzichten. Grundsätzlich läßt sich aber auch aus der Verteilung der Peaks in dem oder den Vergleichsgasen nachträglich auf die Wellenlänge schließen. Je nach den vorliegenden Verhältnissen erfolgt die Auswertung nach einem der im folgenden beispielhaft beschriebenen Prinzipien, wobei auch Kombinationen und Ergänzungen einbegriffen sind.

- a) Die Auswertung ist am einfachsten für den Fall, daß alle Messungen im linearen Bereich der Kennlinien durchgeführt werden.

Die optoakustischen Signale S resultieren dann aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten i :

$$S = \sum_{i=1}^n S_i(\lambda) \quad (\text{bei fester Wellenlänge}).$$

In der Meßzelle ist in der Regel die Zahl der Komponenten n größer als in den Vergleichskammern. Enthält die Vergleichskammer nur eine Gaskomponente k , so gibt das Verhältnis der Signale aus der Meßzelle $S_M(P)$ zu den Signalen $S_{KV}(P)$ aus den Vergleichskammern ein Maß für die gesuchte Komponente.

Dabei werden jeweils nur Wellenlängenbereiche verwertet, in denen das Vergleichssignal sich deutlich vom Untergrundrauschen abhebt.

Bei den Parameterwerten P , bei denen die Querempfindlichkeit gering ist, d. h. jeweils nur eine Komponente selektiv angeregt wird, nimmt das Verhältnis $S_M/S_V = F(P)$ während des Durchstimmens bis auf Meßfehler einen minimalen Wert an. Aus diesem Wert kann unmittelbar auf die Dichte der zu bestimmenden Komponente geschlossen werden.

- b) Besonders einfach wird die Auswertung dann, wenn für alle Gaskomponenten gleichzeitig durchstrahlte Vergleichszellen zur Verfügung stehen. Man kann dann die Dichte der einzelnen Komponenten auch aus den Koeffizienten a_i in

$$S_M(\lambda) = \sum a_i S_{iV}(\lambda)$$

bestimmen.

Die Koeffizienten a_i werden ihrerseits aus der Forderung, daß

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [S_M(\lambda) - \sum a_i S_{iV}(\lambda)]^2 d\lambda$$

einen Minimalwert annehmen soll, bestimmt.

Statt λ kann auch hier ein Parameter P verwendet werden.

- c) Insbesondere bei Gasmischungen mit starker Querempfindlichkeit verwendet man zum Vergleich Gasmischungen mit möglichst ähnlicher Zusammensetzung wie das zu untersuchende Gas.

Für die Auswertung bildet man dann jeweils die Differenz der Signale der Vergleichsmischung und der zu analysierenden Mischung und erhöht damit die Empfindlichkeit. Bei kleinen Abweichungen genügt auch hier eine lineare Interpolation, so daß die weitere Auswertung analog zu b) erfolgen kann.

Durch die Verwendung von mehr als zwei Vergleichsgasen lassen sich die Meßergebnisse überprüfen.

Die Errechnung der zur Anzeige gebrachten Konzentration aus den Meßergebnissen der beiden Meßzellen geschieht zweckmäßig mit Hilfe eines Prozeßrechners.